

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Patentschrift  
⑯ DE 3429615 C1

⑯ Aktenzeichen: P 34 29 615.8-51  
⑯ Anmeldetag: 11. 8. 84  
⑯ Offenlegungstag: —  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 12. 12. 85

⑯ Int. Cl. 4:  
**G 03 F 7/00**

G 03 C 1/72  
H 01 J 9/227  
C 09 K 11/02  
G 21 K 4/00

DE 3429615 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Du Pont de Nemours (Deutschland) GmbH, 4000  
Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:

Grossa, Mario, Dipl.-Chem., 6072 Dreieich, DE

⑯ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 27 58 209  
DE-OS 22 42 106

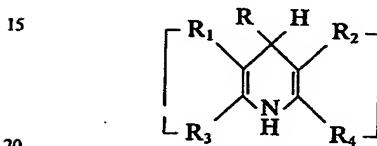
⑯ Verfahren zur Erzeugung von aus Pulvern bestehenden Mustern

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von aus Pulvern bestehenden Mustern auf einem Substrat unter Verwendung einer negativ arbeitenden tonbaren lichtempfindlichen Schicht beschrieben, wobei man durch bildmässige Belichtung klebrige Bereiche in der Schicht erzeugt und die klebrigen Bereiche durch Aufbringen von Tonermaterial tont und wobei eine negativ arbeitende tonbare lichtempfindliche Schicht verwendet wird, die mindestens eine 1,4-Dihydropyridinverbindung enthält, die in 4-Stellung durch einen 2'-N-trophenylring substituiert ist.

DE 3429615 C1

## Patentansprüche:

- 5        1. Verfahren zur Erzeugung von aus Pulvern bestehenden Mustern auf einem Substrat unter Verwendung einer negativ arbeitenden tonbaren lichtempfindlichen Schicht durch Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht auf mindestens eine Seite eines Substrates, bildmäßige Belichtung zur Erzeugung klebriger Bereiche, tonen der klebrigen Bereiche mit feinteiligen Pulvern, wobei Belichtung und Tonung mehrfach wiederholt werden können, dadurch gekennzeichnet, daß eine negativ arbeitende tonbare lichtempfindliche Schicht verwendet wird, die als einzige lichtempfindliche Verbindung mindestens eine 1,4-Dihydropyridinverbindung enthält, die in 4-Stellung durch einen 2'-Nitrophenylring substituiert ist.
- 10      2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die negativ arbeitende tonbare lichtempfindliche Schicht mindestens eine 1,4-Dihydropyridinverbindung der folgenden Formel:



in der bedeuten:

- R            2'-Nitrophenyl, wobei der Phenylrest durch Alkyl-, Oxalkyl-, OH-, Halogen-, NH<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein kann,
- 25      R<sub>1</sub> und/oder R<sub>2</sub> CN, COOR' oder COR' wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen darstellt, die auch mit OCH<sub>3</sub> substituiert sein kann,
- R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Alkyl,
- 30      oder R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> die zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Rings erforderlichen Atome,
- R<sub>2</sub> und R<sub>4</sub>

enthält.

35      3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die negativ arbeitende tonbare Schicht aus dem Dimethylester und/oder dem Diäthylester und/oder dem Diisopropylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure besteht.

40      4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die 1,4-Dihydropyridinverbindung in nicht kristallinem Zustand in der Schicht vorliegt.

45

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzeugung von aus Pulvern bestehenden Mustern auf einem Substrat unter Verwendung einer negativ tonbaren lichtempfindlichen Schicht.

Auf dem photographischen Reproduktionssektor werden lichtempfindliche Schichten als Aufzeichnungsmaterialien verwendet, bei denen zur Bilderzeugung Unterschiede in der Klebrigkeit der belichteten und unbelichteten Bereiche der lichtempfindlichen Schicht benutzt werden.

So ist z. B. aus den DE-PS 12 10 321, 19 04 058 und 19 04 059 ein Reproduktionsverfahren bekannt, bei dem ein klebriges photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial durch bildmäßige Belichtung gehärtet wird, wobei die belichteten Bildteile ihre Klebrigkeit verlieren. Das Bild wird dann durch Aufstäuben geeigneter Toner sichtbar gemacht, die nur an den unbelichteten klebrigen Stellen haften, während sie von den belichteten nicht klebenden Bildteilen nach dem Einstäuben wieder entfernt werden können. Nach diesem Verfahren erhält man ein positives Bild der Vorlage. Aus der DE-PS 27 58 209 ist ein negativ tonbares Material bekannt, welches eine Kombination aus mindestens einer Dihydropyridinverbindung und mindestens einer Bisimidazolverbindung enthält. Die Bilderzeugung beruht auf der bekannten photochemischen Dissociation der Bisimidazole. Die hierbei entstehenden niedrig molekularen Spaltprodukte bewirken eine Erhöhung der Klebrigkeit der Schicht, die ausreicht, daß ein Toner an den belichteten Stellen haftet.

Ein auf dem gleichen Prinzip beruhendes System ist in der DE-PS 30 23 24 beschrieben. Um jedoch mit diesen Materialien eine befriedigende Aufzeichnungsqualität zu erzielen ist es erforderlich, die Rekombination der aus der Bisimidazolverbindung entstehenden Spaltprodukte zu verhindern. Eine Rekombination würde nämlich dazu führen, daß einmal die sensitometrischen Eigenschaften verschlechtert und zum anderen an den belichteten Stellen die erforderliche tonbare Dichte nicht erreicht werden kann. Verhindert wird die Rekombination durch eine innere oder äußere Weichmachung der Schichten die zu einer Herabsetzung der Viskosität führt so daß eine Mindestbeweglichkeit der Spaltprodukte in der Schicht gewährleistet ist.

Nachteilig ist, daß derartige Schichten sehr schleieranfällig sind. Außerdem neigen viele Weichmacher dazu, aus den Schichten zu diffundieren oder zu verdampfen, was eine schlechte Lagerstabilität sowie variable sensitometrische Eigenschaften, von allem unterschiedliche und zum Teil sogar unzureichende Dichten zur Folge hat, wenn verschiedene Belichtungs- und Tonungsschritte auf der gleichen lichtempfindlichen Schicht vorgenommen werden.

men werden.

Aus der DE-OS 22 42 106 und der DE-PS 27 18 130 ist es bekannt, daß 2'-Nitrophenyl- und die analog arbeitenden 5'-Nitrofuryl-1,4-Dihydropyridinverbindungen zur Herstellung positiver Auswaschreliefs geeignet sind. Eine Betonung ist hier jedoch nicht vorgesehen.

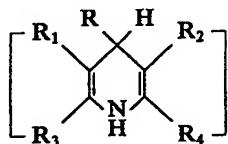
Aus der DE-OS 28 15 894 ist ebenfalls ein negativ tonbares Aufzeichnungsmaterial bekannt, welches lichtempfindliche Diazoniumsalze enthält, bei deren Belichtung hygrokopische Zersetzungprodukte entstehen, die durch Absorption von Wasser klebrig werden. Eine konstante Bedeckung der belichteten Bereiche mit Tonern ist bei diesem Material somit nur erreichbar, wenn Belichtung und Tonung in Gegenwart konstanter Mengen Wasser durchgeführt werden. Es sind daher aufwendige apparative Maßnahmen erforderlich, um Raumfeuchte und Einwirkungszeit der Raumluft einzustellen und zu kontrollieren.

Hinzukommt, daß die in den Schichten enthaltenen Diazoniumsalze zumindest an der Oberfläche der Schicht in kristallinem Zustand vorliegen müssen, da anderenfalls die Schichten bereits vor der Belichtung klebrig sind, was zu einer schlechten Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen und damit zu Schleier- und Fleckenbildung führt. Ein weiterer Nachteil klebriger Ausgangsmaterialien ist deren erhöhte Schmutz- und Staubempfindlichkeit vor der Belichtung, so daß sie für viele Anwendungszwecke unbrauchbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Erzeugung von aus Pulvern bestehenden Mustern auf einem Substrat unter Verwendung einer negativ tonbaren lichtempfindlichen Schicht anzugeben, welches auch bei Mehrfachbelichtung eine hohe und gleichmäßige Bedeckung der belichteten Bereiche mit Tonern ermöglicht, ohne daß durch schwankende Weichmachergehalte bedingte Änderungen der photographischen Empfindlichkeit auftreten und bei welchem Belichtung und Tonung unter normalen Raumbedingungen durchgeführt werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, nach welchem man zur Erzeugung der pulverförmigen Muster eine negativ arbeitende tonbare lichtempfindliche Schicht auf ein Substrat aufbringt, bildmäßig belichtet, wobei die belichteten Bereiche klebrig werden, die klebrigen Bereiche durch Aufbringen eines feinteiligen Pulvers tott, wobei Belichtung und Tonung mehrfach wiederholt werden können, und wobei das Verfahren gekennzeichnet ist durch die Verwendung einer negativ tonbaren lichtempfindlichen Schicht die als einzige lichtempfindliche Verbindung mindestens eine 1,4-Dihydropyridinverbindung enthält die in 4-Stellung durch einen 2'-Nitrophenylring substituiert ist.

Bevorzugt sind 1,4-Dihydropyridinverbindungen der folgenden Formel:



in der bedeuten:

R 2'-Nitrophenyl, wobei der Phenylrest durch Alkyl-, Oxalkyl-, OH-, Halogen-, NH<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein kann,

R<sub>1</sub> und/oder R<sub>2</sub> CN, COOR' oder COR' wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen darstellt, die auch mit OCH<sub>3</sub> substituiert sein kann,

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Alkyl,

R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> die zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Rings erforderlichen Atome.

R<sub>2</sub> und R<sub>4</sub>

Als besonders geeignet haben sich die folgenden Verbindungen erwiesen:  
Dimethylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure; Diäthylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure; Diäthylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitro-4',5'-dimethoxyphenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure; Di-n-propylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure; Diisopropylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure; Diisopropylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure; Di(β-äthoxyäthyl)ester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure; 3-Methyl-5-äthylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure; 3-Isopropyl-5-methylester von 2,6-dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure; Äthylester von 4-(2'-nitrophenyl)-2,6-dimethyl-3-aceto-1,4-dihydropyridin-5-carbonsäure; 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-3,5-diaceto-1,4-dihydropyridin und 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-3,5-dicyano-1,4-dihydropyridin.

Die Herstellung der 1,4-Dihydropyridinverbindungen kann beispielsweise nach Methoden der Hantzsch'schen Synthese aus einem Mol eines aliphatischen oder aromatischen Aldehydes, einem Mol Ammoniak und 2 Molen eines β-Ketocarbonsäureesters, eines β-Ketocarbonsäurenitrils oder einer β-Diketons erfolgen. Bei Verwendung von β-Aminocrotonäureestern erübrigt sich der Zusatz von Ammoniak. Näheres siehe: Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 1, 1950, Seite 462, sowie Gattermann/Wieland, »Die Praxis des organischen Chemikers«, 39. Auflage, 1959, Seite 312 ff.

Die lichtempfindlichen Verbindungen können für sich allein oder in Mischung miteinander oder gemeinsam mit einem Bindemittel nach bekannten Methoden auf das Substrat aufgebracht werden.

Obwohl die bevorzugte Anwendung darin besteht, Schichten zu verwenden, die ausschließlich aus 1,4-Dihydropyridinverbindungen bestehen, kann die lichtempfindliche Substanz auch gemeinsam mit Bindemitteln verwendet werden. Die Konzentration der lichtempfindlichen Substanz in dem Bindemittel kann in weiten Grenzen schwanken und liegt im Bereich von 0,2 bis 9 Gew.-Teilen bezogen auf 1 Gew.-Teil Bindemittel.

- 5 Geeignete Bindemittel sind: Polyacrylsäure- beziehungsweise methacrylsäureester sowie Mischpolymerisate mit Acryl- beziehungsweise Methacrylsäure oder anderen Acryl- beziehungsweise Vinylmonomeren, Mischpolymerisate des Maleinsäureanhydrids, der Maleinsäure beziehungsweise deren Di- oder Halbester mit Styrol, oder anderen Vinylmonomeren, chlorhaltige Vinylpolymerisate beziehungsweise Mischpolymerisate wie zum Beispiel Polyvinylchlorid sowie dessen Nachchlorierungsprodukte, Polyvinylidenchlorid, chloriertes Polyäthylen usw., Polystyrol und Polystyrolmischpolymerisate, Athylen und Äthylenmischpolymerisate, zum Beispiel mit Maleinsäure usw., synthetische Kautschukarten auf Basis Butadien, Chloropren usw. und deren Mischpolymerisate, zum Beispiel mit Styrol, Acrylnitril usw., Polyäther wie zum Beispiel hochmolekulare Polyäthylenoxyde oder Polyeichlorhydrin usw.

10 Die Schichten können gegebenenfalls weitere Zusätze wie zum Beispiel Sensibilisatoren, Stabilisatoren, optische Aufheller, Mattierungsmittel, Gießhilfsmittel oder andere enthalten. Als Sensibilisatoren haben sich unter anderem Benzophenon, Michler's Keton oder 7-Diäthylaminocumarin als besonders brauchbar erwiesen.

15 Besonders gute Ergebnisse bezüglich der erreichbaren Gleichmäßigkeit der tonbaren Dichte erhält man, wenn die lichtempfindlichen Dihydropyridinverbindungen in nicht kristallinem Zustand in der Schicht vorliegen.

20 Dies kann beispielsweise erreicht werden durch die Anwendung von Gemischen dieser Verbindungen, durch Aufschmelzen und rasches Abkühlen der Verbindungen oder dadurch, daß die Beschichtungslösungen die Verbindungen in leicht flüchtigen Lösungsmitteln mit hohem Lösungsvermögen gelöst enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind: Methyläthylketon, Aceton oder Methylenchlorid.

25 Eine große Anzahl von transparenten oder opaken Materialien kommt als Träger für die lichtempfindliche Schicht in Frage. Genannt seien beispielsweise: Papiere, gegebenenfalls barytiert, Pappe, Metallfolien zum Beispiel aus Aluminium, Kupfer, Stahl usw., Holz, Glas, Porzellan, Keramik, Folien oder Faservliese aus natürlichen oder synthetischen Polymeren.

30 Auf dem Schichtträger können, falls erforderlich, noch weitere Schichten, zum Beispiel haftungsvermittelnde Schichten vorhanden sein.

35 Eine besondere Schutzfolie über der lichtempfindlichen Schicht, die vor dem Tonungsvorgang abgezogen werden müßte, ist grundsätzlich nicht erforderlich. Sie kann jedoch, sofern gewünscht, zur Vermeidung von Verletzungen der lichtempfindlichen Schicht angebracht werden.

30 Das erfundungsgemäße Verfahren kann auf zahlreichen Gebieten Anwendung finden. So kann es zur Herstellung von Ein- oder Mehrfarbenbildern verwendet werden, es ist ferner geeignet für die Durchführung von Farbprüfverfahren, zur Herstellung von gedruckten Schaltungen, elektronischen Schaltungen, zur Erzeugung von Bildern auf keramischen Artikeln sowie zur Herstellung von Leuchtschirmen für Kathodenstrahlröhren.

40 Infolge des überlegenen Tonungsverhaltes insbesondere bei Mehrfachbelichtung kann es jedoch mit besonderem Vorteil für die Herstellung von Leuchtschirmen für Farbbildröhren, sowie für die Herstellung komplexer elektronischer Schaltungen verwendet werden.

45 Zur Herstellung eines Leuchtschirmes für eine Farbbildröhre wird eine dünne lichtempfindliche Schicht auf die Innenseite des Bildschirms durch Rotationsbeschichtung aufgebracht und getrocknet. Dann wird diese Schicht durch eine Schatten- oder Lochmaske belichtet und die belichteten klebrigen streifenförmigen oder kreisförmigen Bildelemente mit einem Leuchtstoffpulver einer der Farben blau, grün oder rot getont. Durch eine zweite und dritte Belichtung werden jeweils andere Bereiche der lichtempfindlichen Schicht ebenfalls in Form von streifenförmigen oder kreisförmigen Bildelementen klebrig gemacht und mit den Leuchtstoffen der anderen Farben getont. Anschließend wird die lichtempfindliche Schicht durch Ausheizen bei Temperaturen > 400°C entfernt.

50 Die gemäß der Erfindung verwendeten lichtempfindlichen Materialien besitzen ihre maximale Empfindlichkeit im Ultraviolettbereich, bevorzugt zwischen 320 und 390 nm. Geeignete Strahlungsquellen, die eine wirksame Menge dieser Strahlung liefern, sind beispielsweise Xenonlampen, Quecksilberdampflampen und Fluoreszenzlampen.

55 Zum Tonen der belichteten Bereiche können aus feinteiligen Pulvern bestehende Toner der verschiedensten Zusammensetzung verwendet werden. Geeignet sind z. B. anorganische oder organische Pigmente, Leuchstoffe, Metallpulver oder auch lösliche organische Farbstoffe in reiner Form oder auf einem pulverförmigen organischen oder anorganischen Träger.

60 Im einzelnen seien genannt: Titandioxyd, SiO<sub>2</sub>, Glaspulver, Kohlenstoff (Ruß oder Graphit), Cu-Phthalocyanine, Azcfarbstoffe, Metallpulver aus Aluminium, Kupfer, Eisen, Gold oder Silber oder Metalloxide. Der Toner kann auch Zusätze wie Netzmittel, Antistatika u.a. enthalten.

65 Das Auftragen des Toners auf die belichtete Schicht kann entweder von Hand beispielsweise unter Verwendung eines Wattebausches oder unter Verwendung besonderer Auftragsgeräte erfolgen. Geeignete Methoden sind dem Fachmann bekannt.

Nach dem erfundungsgemäßen Verfahren lassen sich aus feinteiligen Pulvern bestehende Muster hoher Qualität erzeugen, die sich gegenüber dem bekannten Stand der Technik vor allem durch eine hohe, gleichmäßige und reproduzierbare Bedeckung der belichteten Bildelemente mit Tonern auszeichnen. Daß Nitrophenyl-1,4-Dihydropyridinverbindungen überhaupt zur Herstellung von negativ tonbaren Schichten verwendet werden können, war für den Fachmann aus mehreren Gründen überraschend. Es ist nämlich bekannt, daß bei der Belichtung dieser Verbindungen keine niedermolekularen Spaltprodukte oder hygroskopischen Reaktionsprodukte entstehen, die ein Klebrigwerden der Schicht bewirken könnten. Es entstehen vielmehr wasserlösliche oder

# 34 29 615

hydrophile Nitrosoverbindungen, die sich in ihrem Molekulargewicht nur unwesentlich von demjenigen des unbelichteten Produktes unterscheiden. Desweiteren konnte auch nicht erwartet werden, daß eine hohe, gleichmäßige und reproduzierbare Bedeckung der belichteten Bereiche mit dem Toner erreicht werden kann, da die bei der Belichtung entstehenden Nitrosoverbindungen sehr stark zur Dimerisation neigen (Lit. J.A. Berson, Journal of the American Chemical Society 77, 1955, S. 442), so daß in Abhängigkeit von dem jeweiligen Dimerisationsgrad mit erheblichen Schwankungen des Tonungsverhaltens zu rechnen war.

Es war überraschend, daß die aus der DE-OS 22 42 106 bekannten 2'-Nitrophenyl-1,4-Dihydropyridinverbindungen zur Herstellung von negativ tonbaren Aufzeichnungsmaterialien mit überlegenen Tonungseigenschaften verwendet werden können, während die aus der DE-PS 27 18 130 bekannten äquivalenten 5'-Nitrofuryl-1,4-dihydropyridinverbindungen für Tonungsverfahren unbrauchbar sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfahrung erläutern:

## Beispiel 1

7,5 g Dimethylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure  
7,5 g Diäthylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure und  
2,0 g Poly- n-Butylmethacrylat mit einem Tg Wert von 15°C.

werden in 285 ml Methyläthylketon gelöst und auf eine Glasplatte aufgebracht und getrocknet. Die Dicke der getrockneten Schicht beträgt 1,4 µm. Die Platte wird dann hinter einer Strichvorlage 60 s mit einer Quecksilberdampflampe (1000 Watt) im Abstand von 40 cm belichtet. Anschließend wird die belichtete Schicht mittels eines Wattebausches mit einem blauen Pigment getont und der nicht haftende Toner wieder entfernt. Man erhält ein blaues negatives Bild der Vorlage.

## Beispiel 2

Eine Glasplatte wird durch Tauchen in eine Lösung von

6,0 g Diäthylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitro-4',5'-dimethoxyphenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure

in 100 ml Methylenchlorid beschichtet und getrocknet. Die Schichtdicke beträgt nach dem Trocknen 1,4 µm.

Dann wird durch eine Strichvorlage mit UV-Licht (360 nm, 300 mJ/cm<sup>2</sup>) belichtet, und die Glasplatte durch Schwenken in Eisenoxydpigment (mittlerer Durchmesser 4 µm) getont und das überschüssige Pigment durch Abblasen entfernt.

Andere Bereiche der Schicht werden dann hinter einer zweiten Strichvorlage analog belichtet und mit Kupferpulver (mittlerer Durchmesser 10 µm) getont. Man erhält zwei bildmäßige Muster, die aus den jeweiligen Metalltonern bestehen.

## Beispiel 3

10,0 g Diisopropylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure

werden in 200 ml Methyläthylketon gelöst und auf ein keramisches Substrat so aufgebracht, daß die Dicke der getrockneten Schicht 1 µm beträgt.

Das beschichtete Substrat wird dann durch eine Strichvorlage mit einer Quecksilberdampflampe (360 nm, 350 mJ/cm<sup>2</sup>) belichtet. Dann wird die belichtete Schicht mittels eines Wattebausches mit Kupferpulver einer mittleren Korngröße von 5 µm getont. Anschließend werden andere Schichtbereiche hinter einer zweiten Strichvorlage unter den gleichen Bedingungen belichtet und die belichteten Bereiche mit Silberpulver getont. Man erhält zwei bildmäßige Muster die aus den jeweiligen Metalltonern bestehen.

## Beispiel 4

Eine Lösung von

3,25 g Dimethylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure und  
3,25 g Diäthylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure

in 100 ml Methyläthylketon wird durch Schleudern auf die Innenseite eines Farbfernsehschirmes aufgebracht. Die Dicke der getrockneten Schicht beträgt 1,2 µm. Dann wird 40 s an einem hierzu üblichen Fernsehbelichtungstisch mit einer 1000 W Quecksilberdampflampe durch eine schlitzförmige Schattenmaske belichtet. Nach der Belichtung der Linien für die erste Farbe wird mit einem grünen Leuchtstoffpulver (mittlerer Korndurchmesser 8 µm) getont wobei ein Muster grün emittierender Linien entsteht. Die anschließende zweite Belichtung erfolgt bei einer verstellten relativen Position der Lampe zum Schirm, so daß nach dem Tonen mit einem blau emittierenden Leuchtstoff ein zweites Linienmuster parallel zum ersten entsteht. Analog erfolgt die dritte Belichtung wobei ein rot emittierender Leuchtstoff aufgebracht wird.

Nach Abblasen des Überschusses an Leuchtstoff ist der Schirm mit einem gleichmäßigen Linienmuster mit den Farben grün, blau und rot gefüllt.

# 34 29 615

Die lichtempfindliche Schicht wird durch Ausheizen bei 410°C entfernt.

## Beispiel 5

5 Zwei Glasplatten werden durch Tauchen mit je einer Lösung von

- A 40,0 g 1,4-Dihydropyridin-2,6-dimethyl-3,5-dicarbonsäuremethylester  
32,0 g 1,4-Dihydropyridin-2,6-dimethyl-3,5-dicarbonsäureäthylester  
7,0 g Tetraoxyäthylenlauryläther  
10 30,0 g 2,2'-Bis-(o-chlorphenyl)-4,4'5,5'tetraphenylbisimidazol  
2,0 g Michler's Keton in 500 ml Methyläthylketon

und einer Lösung von

- 15 B 5,5 g Dimethylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure  
9,5 g Diäthylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure in  
100 ml Methyläthylketon

20 beschichtet und 20 Minuten bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Schichtdicke der getrockneten Schicht beträgt 1,5 µm. Die Proben A und B werden gleichzeitig 30 s mit einer Quecksilberdampflampe (Bestrahlungsintensität 10 mW/cm<sup>2</sup> bei 360 nm) durch einen Keil ( $\sqrt[3]{2}$ ) belichtet und mit schwarzem Eisenoxydpigment getont und der Tonerüberschuss im Luftstrom abgeblasen.

25 Nach 30 Minuten werden bisher unbelichtete Teile von Probe A und B erneut unter den gleichen Bedingungen belichtet und getont. Die relative Empfindlichkeit ausgedrückt als Anzahl der Keilstufen mit maximaler Bedeckung mit Toner ist in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

30	Stufen mit max. Bedeckung	
	A	B
35	1. Belichtung	5
	2. Belichtung	2

Der Empfindlichkeitsabfall bei Probe A nach der zweiten Belichtung ist bedingt durch Verflüchtigung des Weichmachers sowie teilweise Adsorption des Weichmachers am Tonermaterial des 1. Tonungsschrittes.

## Beispiel 6

- 7,5 g Dimethylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure und  
45 7,5 g Diäthylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäure

werden in 200 ml Methyläthylketon gelöst und auf eine Glasplatte aufgebracht und getrocknet. Die Dicke der getrockneten Schicht beträgt 2 µm. Die Platte wird dann hinter einer Strichvorlage 70 s mit einer Quecksilberdampflampe (1000 Watt) im Abstand von 40 cm belichtet. Anschließend wird die Platte in einem verschlossenen Gefäß mit 50 g eines grünen ZnS-Leuchtstoffes geschüttelt, und der überschüssige Leuchtstoff durch Abblasen mit Luft entfernt. Man erhält ein getontes negatives Bild der Vorlage.

## Beispiel 7

Eine Aluminiumplatte wird durch Aufsprühen einer Lösung von

- 55 1,0 g 2-Methyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-5-oxochinolin-3-carbonsäureäthylester

in einem Gemisch von 8 ml Äthylalkohol und 22 ml Methyläthylketon beschichtet. Die Schichtdicke beträgt nach dem Trocknen 1,5 µm.

60 Die Belichtung erfolgt durch einen Stufenkeil ( $\sqrt[3]{2}$ ) mit UV-Licht (360 nm, 1000 mJ/cm<sup>2</sup>). Anschließend wird durch Schütteln pulverförmiges Titandioxyd aufgebracht und der Überschuss abgeblasen. Es zeichnen sich 4 Keilstufen mit maximaler Bedeckung durch Titandioxyd ab.

Eine zweite analoge Belichtung und Tonung auf der gleichen Platte ergibt ein zweites Bild mit ebenfalls 4 Keilstufen maximaler Bedeckung.

65

# 34 29 615

## Beispiel 8

Zwei Glasplatten werden mit einer Lösung von

5,5 g Dimethylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihdropyridin-3,5-dicarbonsäure und  
9,5 g Diäthylester von 2,6-Dimethyl-4-(2'-nitrophenyl)-1,4-dihdropyridin-3,5-dicarbonsäure

in 100 ml Methyläthylketon beschichtet und getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 1,5 μm. Die zwei Glasplatten werden 60 s mit einer UV-Lichtquelle (Intensität 10 mW/cm<sup>2</sup> bei 360 nm) durch einen  $\frac{1}{2}$ -Keil belichtet und anschließend mit einem rot emittierenden Leuchtstoff getont, wobei die relative Raumfeuchte für die erste Platte 30% und für die zweite Platte 75% betrug. Die Anzahl der getonten Keilstufen war in beiden Fällen gleich 8.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

DOCKET NO: TER-001115  
SERIAL NO: 10/647,542  
APPLICANT: Zahradnik et al.  
LERNER AND GREENBERG P.A.  
P.O. BOX 2480  
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022  
TEL. (954) 925-1100